Die
Nitrotolylarsinsäure.

Ein Beitrag zur Kenntnis der substituierten Arsenverbindungen der aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität zu Rostock

vorgelegt

von

Fritz Ziegler

aus Harburg.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0033

u i	stituie	en	Pentasubstituierte Verbindungen
en	Phtalover		Nitromesitylverbindungen
(p)			1. $[C_6H(CH_3)_3(NO_2)]_3As$

Additionelle Verbindungen mit Halogenalkylen oder Benzylhalogenen.

	Wert	Phenylverbindungen	Benzylverbindungen	Tolylverbindungen	Xylylverbindungen	Mesitylverbindungen
Triarsinverbindungen	V	1. $(C_6H_5)_3As\langle^{CH_3}_{J}$	1. $(C_6H_5CH_2)_3As\langle^{CH_3}_{J}$	1. $(C_6H_4CH_3)_3As\langle^{CH_3}_{J}$ (*p* u. *m*)	1. $[C_6H_3(CH_3)_2]_3As\langle^{CH_3}_{J}$ (1, 3, 4)	1. $[C_6H_2(CH_3)_3]_3As\langle^{CH_3}_{J}$
			2. $(C_6H_5CH_2)_3As\langle^{CH_3}_{Cl}$	2. $(C_6H_4CH_3)_3As\langle^{CH_3}_{Cl}$ (*p*)		2. $[C_6H_2(CH_3)_3]_3As\langle^{CH_3}_{Cl}$
		2. $(C_6H_5)_3As\langle^{CH_3}_{OH}$	3. $(C_6H_5CH_2)_3As\langle^{CH_3}_{OH}$	3. $(C_6H_4CH_3)_3As\langle^{CH_3}_{OH}$ (*p* u. *m*)		3. $[C_6H_2(CH_3)_3]_3As\langle^{CH_3}_{OH}$
		3. $(C_6H_5)_3As\langle^{C_2H_5}_{J}$	4. $(C_6H_5CH_2)_3As\langle^{C_2H_5}_{J}$	4. $(C_6H_4CH_3)_3As\langle^{C_2H_5}_{J}$ (*p* u. *m*)		
			5. $(C_6H_5CH_2)_3As\langle^{C_3H_7}_{J}$	5. $(C_6H_4CH_3)_3As\langle^{C_3H_7}_{J}$ (*m*)		
			6. $(C_6H_5CH_2)_3As\langle^{CH(CH_3)_2}_{J}$	6. $(C_6H_4CH_3)_3As\langle^{CH(CH_3)_2}_{J}$ (*m*)		
		4. $(C_6H_5)_3As\langle^{CH_2J}_{J}$	7. $(C_6H_5CH_2)_3As\langle^{C_5H_{11}}_{J}$	7. $[(C_6H_4CH_3)_3AsCH_3]_2O$ (*m*)		
		5. $(C_6H_5)_3As\langle^{C_2H_4OH}_{Cl}$				
			8. $(C_6H_5CH_2)_3As\langle^{C_6H_5CH_2}_{Cl}$	8. $(C_6H_4CH_3)_3As\langle^{C_6H_6CH_2}_{Cl}$ (*m*)		
			9. $(C_6H_5CH_2)_3As\langle^{C_6H_5CH_2}_{Br}$			
			10. $(C_6H_5CH_2)_3As\langle^{C_6H_5CH_2}_{J}$			
			11. $(C_6H_5CH_2)_3As\langle^{C_6H_5CH_2}_{OH}$			
	VII		12. $(C_6H_5CH_2)_3As\langle\!\rangle^{C_6H_5CH_2}_{J_3}$			
Diarsinverbindungen	III	6. $(C_6H_5)_2AsCH_3$		9. $(C_6H_4CH_3)_2AsCH_3$ (*m*)		
		7. $(C_6H_5)_2AsC_2H_5$				
	V	8. $(C_6H_5)_2As\langle\!\rangle^{C_2H_5}_{Cl_2}$				
		9. $(C_6H_5)_2As\langle\!\rangle^{(C_2H_5)_2}_{J}$				
		10. $(C_6H_5)_2As\langle^{CH_3}_{C_2H_5}\rangle_{J}$				
		11. $(C_6H_5)_2As\langle\!\rangle^{(CH_3)_2}_{J}$				
Monoarsinverbindungen	III	12. $C_6H_5As(CH_3)_2$				
		13. $C_6H_5As(C_2H_5)_2$				
	V	14. $C_6H_5As\langle\!\rangle^{(C_2H_5)_3}_{J}$				
		15. $C_6H_5As\langle\!\rangle^{(CH_3)_3}_{J}$				
		16. $C_6H_5As\langle\!\rangle^{(C_2H_5)_3}_{Cl}$				

Litteratur.

Tabelle I.

1. Phenylverbindungen:

1—4, 6, 10: Michaelis und La Coste, **B. 11,** 1883, 1887, 1888.
14: Michaelis, **B. 8,** 1316.
14, 18, 20: Michaelis, **B. 9,** 1566.
15, 16, 18, 19, 21: Michaelis **B. 10,** 622.
1—8, 10—16, 18—21: Michaelis und La Coste, **Ann. 201,** 191.
3, 5: Philips, **B. 19,** 1032.
9: Michaelis und Schulte, **B. 15,** 1954.
17, 22, 23: Michaelis und Schulte, **B. 15,** 1956.

2. Benzylverbindungen:

Michaelis und Paetow, **Ann. 233,** 60.

3. Tolylverbindungen:

1, 2, 6, 7: La Coste, **Ann. 208,** 25.
9—12: La Coste, **Ann. 208,** 17.
1, 3, 4, 8 (p): Hosseus, Beiträge zur Kenntnis des Tritolylarsins und Tritolylphosphins, Inaugural-Dissertation, Rostock.
1, 4, 5, 7, 8, 13—16, 18 (m): Eisenlohr, Über das Meta-Tritolylarsin und einige Derivate desselben, Inauguraldissertation, Rostock.
13, 14, 16 (p u. o): Michaelis und La Coste, **B. 11,** 1888.
13, 14, 16—19 (p u. o): Michaelis und La Coste, **Ann. 201,** 246.

4. Anisylverbindungen:

Michaelis und Weitz, **B. 20,** 48.

5. Phenetylverbindungen:

Michaelis und Weitz, **B. 20,** 48.

6. Nitrophenylverbindungen:

1: Philips, **B. 19,** 1033.
2—9: Loesner, Über die Nitrophenylarsinsäure, Inaugural-Dissertation, Rostock.

7. Amidophenylverbindungen:

2: Loesner (vergl. 6). 1: Philips, **B. 19,** 1033.

8. Sulfosäureverbindungen:

Hosseus (vergl. 3).

9. Benzarsinverbindungen:

1—11 (p) La Coste, **Ann. 208,** 1.
10, 11 (m): Eisenlohr (vergl. 3).

10. Xylylverbindungen:

1—12 (1, 2, 4): Seemann, Ueber arsenhaltige Verbindungen der Xylolreihe, Inauguraldissertation, Rostock.

1—4 (1, 3, 4): Heine, Über das tertiäre Phosphin, Arsin und Stibin des Meta-Xylols, Inauguraldissertation, Rostock.

11. Tolylbenzarsinverbindungen:

Seemann (vergl. 10).

12. Phtaloarsinverbindungen:

Seemann (vergl. 10).

13. Nitrotolylverbindungen:

1: Hosseus (vergl. 3).

2—5: Diese Dissertation.

14. Amidotolylverbindungen:

1: Hosseus (vergl. 3).

2: Diese Dissertation.

15. Nitrobenzarsinverbindungen:

Diese Dissertation.

16. Mesitylen- und Pseudocumolverbindungen:

1, 2, 3, 6 (1, 3, 5): Loebner, Über das tertiäre Phosphin, Arsin und Stibin des Mesitylens, Inauguraldissertation, Rostock.

1, 2, 4, 5, 6, (1, 2, 4): von Karchowski, Über einige Abkömmlinge des Pseudocumols, Inauguraldissertation, Rostock.

17. Nitroxylylverbindungen:

Seemann (vergl. 10).

18. Nitromesitylenverbindungen:

Loebner (vergl. 16).

19. Naphtylverbindungen:

1—7, 9—13: Büschler, Über arsenhaltige Verbindungen des Naphtalins, Inauguraldissertation, Rostock.

8, 10: Michaelis und Schulte, **B. 15,** 1954.

9, 12, 13: Kelbe, **B. 11,** 1503.

Tabelle II.

1. Phenylverbindungen:

1—5: von Gimborn, Zur Kenntnis der tertiären aromatischen Phosphine, Arsine, Stibine, Inaugural-Dissertation, Rostock.

6, 7, 10: Michaelis und Link, **Ann. 207,** 193.

8, 9: Michaelis und La Coste, **Ann. 201,** 235.

13: Michaelis, **B. 10,** 622.

14: Michaelis, **B. 11,** 1883.

12, 15: Michaelis und Link, **Ann. 207,** 205.

13, 14, 16: Michaelis und La Coste, **Ann. 201,** 212.

2. Benzylverbindungen:

Michaelis und Paetow, **Ann. 233,** 60.

3. Tolylverbindungen:

1—4 (p): Hosseus (vgl. Tabelle I, 3).

1, 3—9 (m): Eisenlohr (vgl. Tabelle I, 3).

4. Xylylverbindungen:

Heine (vgl. Tabelle I, 10).

5. Mesitylverbindungen:

Loebner (vgl. Tabelle I, 16).

Theoretischer Teil.

Unter den zahlreichen Klassen der organischen Verbindungen, welche in dem letzten Decennium durch die wissenschaftliche Forschung erweitert und gefördert worden, sind es besonders die Kapitel der Verbindungen des Phosphors und Arsens mit der isocyklischen Kohlenwasserstoffreihe, welche durch die umfassenden Arbeiten von Michaelis einen bedeutenden Ausbau erfahren haben. Aus gleichen oder ähnlichen Reaktionen entsprossen, ist um jedes dieser beiden Elemente eine Fülle neuer Verbindungen entstanden, systematisch geordnet nach Abkunft und Verwandschaft, hochinteressant durch ihre nahen Beziehungen zum Stickstoff und, bei der Vergleichung analog entstandener Körper, durch die dem Gesetze der Periodicität gehorchende Variation ihrer Charaktereigenschaften.

Die vorliegende Arbeit wurde nun zu dem Zweck unternommen, durch dieselbe einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der aromatischen Arsenverbindungen zu liefern.

Um zunächst einen Gesamtüberblick über dieses in der Litteratur vielfach zerstreute Kapitel zu geben, sind die beiden vorstehenden Tabellen angefertigt worden. Sie enthalten, systematisch geordnet, alle bisher auf diesem Felde dargestellten Verbindungen, mit Ausnahme der Salze, da deren Aufnahme die Übersichtlichkeit bedeutend verringert hätte. Aus demselben Grunde sind auch die Namen fortgelassen worden, welche mittelst des den

Tabellen nachstehenden Verzeichnisses der Original-Abhandlungen leicht in der Litteratur aufgefunden werden können.

Die erste Verbindung, welche auf dem aromatischen Arsengebiet dargestellt wurde, war das Monophenylarsenchlorür $C_6H_5AsCl_2$ (Tabelle I. Phenylverbindung 14). Nachdem sich zuerst Versuche zur Darstellung desselben mit Arsenchlorür und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, analog der Reaktion von Friedel und Crafts, sowie dann ferner mit Arsenchlorür und Benzol im Phosphenylapparat (Ann. 181, 283) als erfolglos erwiesen hatten, gelang Michaelis die Darstellung durch Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdiphenyl nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_2Hg + 2\,AsCl_3 = 2\,C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2.$$

Das Monophenylarsenchlorür wurde dann der Ausgangspunkt aller Monophenylarsenverbindungen. Aus ihm entstand mittelst Chlor das Monophenylarsentetrachlorid (18), aus diesem durch Wasser das Oxychlorid (19) und die Monophenylarsinsäure (20), aus welcher dann beim Erhitzen auf 140° Wasser unter Bildung des Monophenylarsinsäureanhydrids (21) abgespalten wurde. Ferner bildete sich durch Einwirkung von kohlensaurem Natron auf das Chlorür das Monophenylarsenoxyd (16) und aus dieser Verbindung mittelst Bromwasserstoff das Monophenylarsenbromür (15). Die Monophenylarsen-Verbindungen mit Schwefel wurden dann von Schulte dargestellt, und zwar entstanden beim Einleiten von Schwefelwasserstoff:

1. in eine alkoholische Lösung des Oxyds das Monophenylarsensulfid (17);

2. in eine Lösung der Phenylarsinsäure das Monophenylarsensesquisulfid (23);

3. in eine ammoniakalische Lösung der Säure das Ammoniumsalz der Phenylsulfoarsinsäure (22).

Durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf einen bedeutenden Überschuss von Monophenylarsenchlorür ge-

wannen dann Michaelis und La Coste das Diphenylarsenchlorür (6):

$$(C_6H_5)_2Hg + 2C_6H_5AsCl_2 = 2(C_6H_5)_2AsCl + HgCl_2,$$

aus diesem wiederum durch Chlor das Diphenylarsentrichlorid (10), durch Brom das Diphenylarsinchlorobromid (11), sowie durch alkoholische Kalilauge das Diphenylarsenoxyd (8). Dieses lieferte dann mit Bromwasserstoff das Diphenylarsenbromür (7), mit Chlor das Diphenylarsenoxychlorid (12) und mit Wasser die Diphenylarsinsäure (13).

Das Triphenylarsin (1) endlich, die Muttersubstanz der Triarsenverbindungen, wurde zuerst durch Erhitzen des Monophenylarsenoxyds (16) über seinen Schmelzpunkt erhalten, wobei letzteres in Triphenylarsin und Arsentrioxyd nach folgender Gleichung zerfällt:

$$3C_6H_5AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3.$$

Durch Einwirkung von Chlor auf Triphenylarsin entstand dann wiederum das Triphenylarsendichlorid (2), aus diesem durch Kochen mit Wasser das Triphenylarsinhydroxyd (3) und aus letzterem durch Erhitzen auf 110° das Triphenylarsenoxyd (4). Das Triphenylarsensulfid (5) wurde von Michaelis und La Coste durch Zusammenschmelzen des Triphenylarsins mit Schwefel, später von Philips durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Hydroxyds dargestellt.

Von den in Tabelle II befindlichen Phenylverbindungen wurden zunächst von Michaelis und La Coste, sowie Michaelis und Link die Di- und Monoarsinverbindungen dargestellt. Zum Ausgangsprodukt dienten das Diphenylarsenchlorür $(C_6H_5)_2AsCl$, sowie das Monophenylarsenchlorür $C_6H_5AsCl_2$. Mittelst Zinkalkyl entstanden aus ersterem die Verbindungen $(C_6H_5)_2AsCH_3$ (6) und $(C_6H_5)_2AsC_2H_5$ (7), aus ersterem die Verbindungen $C_6H_5As(CH_3)_2$ (12) und $C_6H_5As(C_2H_5)_2$ (13), z. B.:

$$2(C_6H_5)_2AsCl + Zn(CH_3)_2 = 2(C_6H_5)_2AsCH_3 + ZnCl_2.$$

und aus den so entstandenen vier neuen Verbindungen

bildeten sich dann die übrigen Di- und Monoverbindungen durch einfache Addition des betreffenden Halogenalkyls, z. B:

$$(C_6H_5)_2AsCH_3 + CH_3J = (C_6H_5)_2As\overset{(CH_3)_2}{J}$$

Ebenso gelang es später von Gimborn die in Tabelle II noch übrigen Triphenylarsenverbindungen durch Addition von Halogenalkylen an Triphenylarsin zu gewinnen, mit Ausnahme des Triphenylmethylarsoniumhydroxyds (Verbindung 2), welches er durch Behandlung des Jodides (Verbindung 1) mit feuchtem Silberoxyd erhielt.

So war denn hiermit eine Darstellungsweise für die gesamten Phenylarsenverbindungen gefunden und damit gleichzeitig ein Schema für die Synthese aller übrigen aromatischen Arsenverbindungen gegeben. Dieselbe konnte nach zwei Methoden stattfinden:

1. Durch Verwendung anderer Quecksilberverbindungen, z. B. des Quecksilberditolyls an Stelle des Quecksilberdiphenyls, worauf sich aus den neu entstandenen Mutterverbindungen durch dieselben Reaktionen wie bei den Phenylarsinen neue Reihen von Körpern entwickeln mussten.

2. Durch Einführung neuer Radikale in den Kern bereits bestehender Arsenverbindungen.

Da gelang es Michaelis und Reese (Ann. 229, 296), die erste Darstellungsmethode noch ganz bedeutend zu vereinfachen, und zwar durch die Entdeckung eines allgemeinen Verfahrens zur Darstellung tertiärer aromatischer Verbindungen der Elemente der Stickstoffreihe. Es bestand in der Einwirkung von Natrium auf ein mit Äther oder Benzol verdünntes Gemisch von Chlor- oder Brombenzol-, toluol oder anderen Halogenderivaten mit dem betreffenden anorganischen Chlorid (PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$). Halogen tritt dabei an das Natrium, und der organische Rest vereinigt sich mit dem betreffenden Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom. Bedeutet M ein solches Atom, so verläuft die Gleichung z. B. bei Chlorbenzol:

$$MCl_3 + 3C_6H_5Cl + 6Na = (C_6H_5)_3M + 6NaCl.$$

Da die Ausbeute dieses Verfahrens eine gute war und es ferner gelang, durch Erhitzen der Triarsinverbindungen mit Arsentrichlorid im Rohr die Monoverbindungen, z. B. bei Triphenylarsin nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_6H_5AsCl_2$$

darzustellen, so war mit der neuen Darstellungsweise nicht allein das Gebiet der Triarsinverbindungen, sondern auch dasjenige der Monoarsinverbindungen besonders leicht zugänglich gemacht. Es entstanden so das Tribenzylarsin $(C_6H_5CH_2)_3As$, das m- und p-Tritolylarsin $(C_6H_4CH_3)_3As$, das p-Trianisylarsin $(C_6H_4OCH_3)_3As$, das p-Triphenetylarsin $(C_6H_4OC_2H_5)_3As$, das 1, 2, 4 und 1, 3, 4 Trixylylarsin $[C_6H_3(CH_3)_2]_3As$, das Trimesityl- und Tripseudocumylarsin $[C_6H_2(CH_3)_3]_3As$ sowie endlich das α- und β-Trinaphtylarsin $(C_{10}H_7)_3As$. Wie die Phenylverbindungen aus dem Triphenylarsin, so liessen sich aus diesen Muttersubstanzen durch ganz analoge Reaktionen einerseits die übrigen Triarsenderivate, andererseits die Monoarsinchlorüre mit den von denselben abgeleiteten übrigen Monoarsinverbindungen erhalten. Die Diarsenverbindungen wurden dagegen meist noch nach der älteren Darstellungsmethode mittelst Quecksilberditolyls, Quecksilberdixylyls u. s. w. und Arsentrichlorid gewonnen.

Durch die oben angeführte zweite Methode, die Methode der Einführung neuer Radikale in bereits dargestellte Arsenverbindungen wurde das aromatische Arsengebiet gleichfalls um einige Klassen substituierter Arsenverbindungen bereichert. Durch Nitrierung von Phenylarsenverbindungen entstanden Abkömmlinge der Klasse der Nitrophenylarsenverbindungen und durch Reduktion derselben Amidophenylarsenverbindungen. Durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Triphenylarsin erhielt Hosseus ein Arsensulfosäurederivat. Durch Oxydation der Tolylarsenverbindungen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung stellte La Coste die Benzarsinverbindungen dar, und Seemann gelangte durch analoge Oxydation der Xylyl-

arsinsäure zu der Tolylbenzarsinsäure und der Phtaloarsinsäure. Ferner erhielt Letzterer durch Nitrierung der Xylylarsinsäure die Nitroxylylarsinsäure, sowie Loebner durch Nitrierung des Trimesitylarsins das Trinitrotrimesitylarsin. Endlich gelang es Hosseus noch, durch Nitrierung des Tritolylarsins mit einem Volumen konzentrierter Salpetersäure und zwei Volumen konzentrierter Schwefelsäure das Trinitrotritolylarsinoxyd und durch Reduktion desselben mittelst Zinn und Salzsäure das Triamidotritolylarsin darzustellen.

Vorliegende Arbeit wurde nun zu dem Zweck unternommen, durch Nitrierung der p-Monotolylarsinsäure zu der Nitrotolylarsinsäure zu gelangen, wie es Loesner bei der Phenylarsinsäure gelungen war, alsdann, von der Nitrotolylarsinsäure als Muttersubstanz ausgehend, Derivate derselben darzustellen und so einen weiteren Ausbau des von Hosseus mit dem Trinitrotritolylarsinoxyd und Triamidotritolylarsin eröffneten Gebietes herbeizuführen.

Das Ausgangsprodukt war das p-Bromtoluol, aus welchem zunächst mittelst Arsentrichlorid und Natrium nach der allgemeinen Reaktion von Michaelis und Reese p-Tritolylarsin dargestellt wurde:

$$3\,C_6H_4{<}^{CH_3}_{Br} + AsCl_3 + 6\,Na = (C_6H_4CH_3)_3As + 3\,NaBr + 3\,NaCl.$$

Das gebildete p-Tritolylarsin wurde alsdann im Rohr mit überschüssigem Arsentrichlorid erhitzt, wobei sich das p-Monotolylarsenchlorür bildete:

$$(C_6H_4CH_3)_3As + 2\,AsCl_3 = C_6H_4{<}^{CH_3}_{AsCl_2}.$$

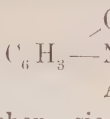
Das Chlorür wurde alsdann durch Chlor in das Tetrachlorid übergeführt und dieses durch Wasser in die p-Monotolylarsinsäure:

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{AsCl_2} + 2\,Cl = C_6H_4{<}^{CH_3}_{AsCl_4}$$

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{AsCl_4} + 3\,H_2O = C_6H_4{<}^{CH_3}_{AsO(OH)_2} + 4\,HCl.$$

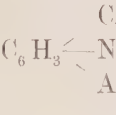
Die p-Monotolylarsinsäure war als das eigentliche Ausgangsmaterial zu betrachten, denn bis hierher waren die Verbindungen bereits dargestellt (vergl. die Litteratur in Tabelle I und im experimentellen Teil Nr. 1–4); doch es gelang sowohl bei der Darstellung des Tritolylarsins, als auch bei derjenigen des Tolylarsenchlorürs im experimentellen Teil genau erörterte Abweichungen in der Manipulation zu finden, wodurch die sonst schlechte Ausbeute beim Tritolylarsin verdoppelt wurde, beim Tolylarsenchlorür zu einer theoretischen stieg. Auch die Synthese der Tolylarsinsäure wurde vereinfacht und die Ausbeute durch Verwertung aller bei der Darstellung des Tolylarsenchlorürs entstandenen Rückstände ebenfalls zu einer quantitativen gemacht.

Die erste Verbindung in der neuen Reihe der Nitrotolylarsenverbindungen war die Nitrotolylarsinsäure:

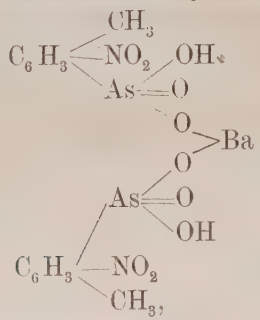


Bei den Versuchen, sie durch Nitrierung der Tolylarsinsäure zu gewinnen, stellte es sich heraus, dass die letztere gegen rote rauchende Salpetersäure ebenso beständig sei, wie die Phenylarsinsäure. Auch durch längeres Kochen mit diesem starken Nitrierungs- und Oxydationsmittel wurde die Tolylarsinsäure absolut nicht angegriffen. Dagegen gelang die Nitrierung äusserst leicht und mit vollständig theoretischer Ausbeute bei Anwendung des gewöhnlich zu Nitrierungen verwendeten Salpeterschwefelsäuregemisches.

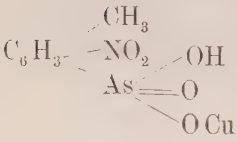
In ihrer Salzbildung zeigte die Nitrotolylarsinsäure eine völlige Analogie mit der Nitrophenylarsinsäure. Die Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze waren nicht isolierbar. Die Nitrotolylarsinsäure bildet nur mit Silber ein neutrales Salz:

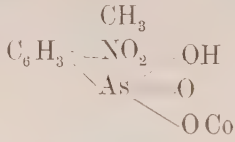


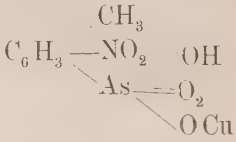
Bei den übrigen zeigt sich die grosse Neigung der Säure, basische Salze zu bilden. Die Analysen ergaben für das nitrotolylarsinsaure Baryum die Konstitution:



für das nitrotolylarsinsaure Calcium, Kobalt und Kupfer dagegen die übereinstimmenden Formeln:







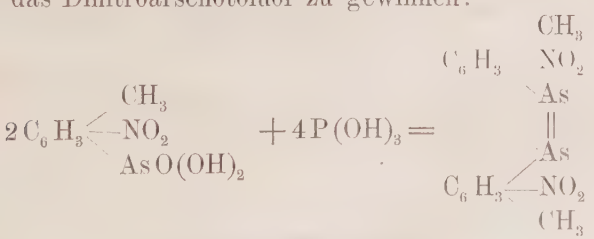
In diesen vier Salzen ist das eine Molekül Wasser sehr fest gebunden. Eine vollkommene Abspaltung desselben im Trockenschrank gelang nicht. Bei 115° hatte sich fast noch nichts abgespalten, bei höherer Temperatur trat stets allmähliche Zersetzung ein, ehe es gelungen war, ein neutrales Salz zu erhalten. Das violette Kobaltsalz gab durch einen schönen Farbenwechsel bei höherer Temperatur Aufschluss über sein Verhalten. Es wurde gegen 180° ultramarinblau, wobei bereits Spuren von Zersetzung eintraten. Diese Form ist wohl in Uebereinstimmung mit dem Farbenwechsel bei anderen Kobaltsalzen als die neutrale zu betrachten. In niedrigere Temperatur gebracht, zog das ultramarinblaue Salz rasch Wasser aus der Luft an, indem es wieder die violette Farbe annahm. Bei den ebenso wie das Kobaltsalz zusammengesetzten Salzen des Calciums und Kupfers und höchstwahrscheinlich auch bei dem basischen Baryumsalz wird der Vorgang in genau derselben Weise verlaufen.

obgleich in Folge des Mangels einer Farbenreaktion nur die teilweise Zersetzung bei höherer Temperatur konstatiert werden konnte.

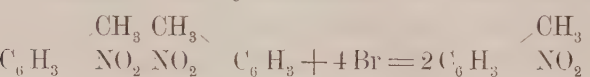
Ganz ähnlich wie ihre Salze verhält sich die Nitrotolylarsinsäure selbst bei dem Versuche, ihr Anhydrid darzustellen. Bei 120° verliert sie kaum etwas an Gewicht; bei 180° verliert sie allmählich ein Molekül Wasser unter beginnender Zersetzung.

Mehrere Versuche, durch Reduktion zu der Amidotolylarsinsäure zu gelangen, schlugen sämmtlich fehl. Schwache Reduktionsmittel griffen die Säure garnicht an; durch Zink und Salzsäure wurde dieselbe verändert. Ob aber die Nitrogruppe und die Arsengruppe, oder nur erstere allein reduziert worden war, konnte nicht festgestellt werden, da es durch kein Mittel gelang, einen analysenreinen Körper aus dem Reaktionsprodukt zu gewinnen.

Wie schon Michaelis und Schulte gezeigt haben, wird bei der Behandlung des Phenylarsenoxyds C_6H_5AsO (Tabelle I, Phenylverbindung 8) mit phosphoriger Säure die Arsengruppe reduziert unter Bildung des Arsenobenzols $(C_6H_5)As=As(C_6H_5)$ (9). Ebenso reagirt das Monoxylylarsenoxyd $C_6H_3(CH_3)_2AsO$ (Xylylverbindung 6) unter Bildung des Arsenoxylols (8) $C_6H_3(CH_3)_2As=As(CH_3)_2C_6H_3$ und die Nitrophenylarsinsäure $C_6H_4NO_2AsO(OH)_2$ (Nitrophenylverbindung 7) unter Bildung des Dinitroarsenobenzols (5) $C_6H_4NO_2As=AsNO_2C_6H_4$. Auch bei der Nitrotolylarsinsäure gelang es, durch Reduktion mit phosphoriger Säure das Dinitroarsenotoluol zu gewinnen:

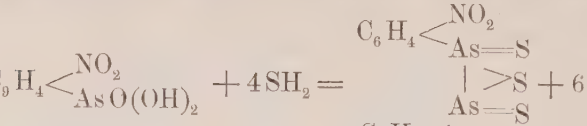


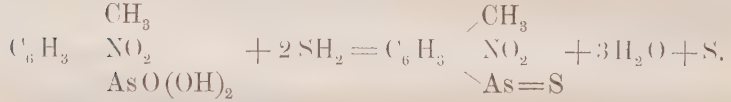
Aus dieser Verbindung konnte ferner durch Addition von Brom das Nitrotolylarsenbromür erhalten werden:



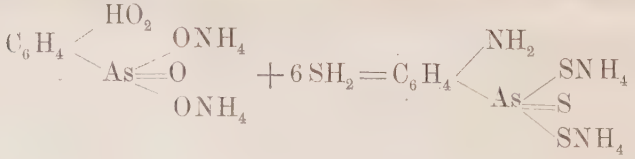
doch gelang es weder das Chlorür $C_6H_3CH_3NO_2AsCl_2$, noch das Oxyd $C_6H_3CH_3NO_2AsO$, oder die nitrotolylarsinige Säure $C_6H_3CH_3NO_2As(OH)_2$, zu isolieren.

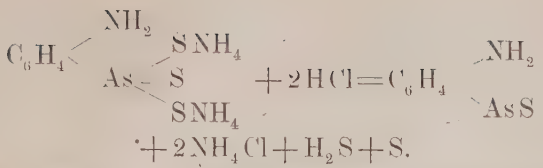
Bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff verhielt sich die Nitrotolylarsinsäure ganz anders wie die Nitrophenylarsinsäure. Während letztere in wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoff in das Nitrophenylarsensesquisulfid verwandelt wird, entsteht bei derselben Behandlungsweise der Nitrotolylarsinsäure nicht das Nitrotolylarsensesquisulfid, sondern einfach das Nitrotolylarsensulfid, wie bei den Phenyl- und Xylylverbindungen (vergl. Tabelle I):



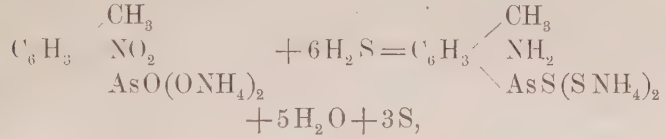


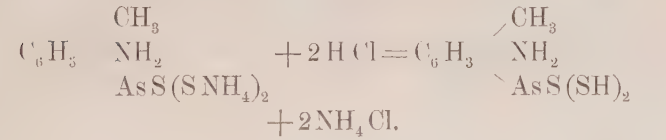
Bei der Behandlung der Nitrophenylarsinsäure in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff wird sowohl die Nitro-, als auch die Arsengruppe angegriffen, indem sich zunächst amidophenylsulfarsinsaures Ammonium bildet, welches dann durch Salzsäure in Amidophenylarsensulfid, Schwefelwasserstoff und Schwefel zerlegt wird:



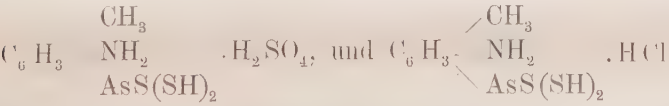


Wird dagegen Nitrotolylarsinsäure in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich zunächst ebenfalls amidotolylsulfarsinsaures Ammonium; aus diesem wird jedoch durch Salzsäure nicht Amidotolylarsensulfid gebildet. Es tritt keine Abspaltung von Schwefel ein, sondern es wird nur die Amidotolylsulfarsinsäure in Freiheit gesetzt:





Mit Schwefelsäure und Salzsäure vereinigt sich die Amidotolylsulfarsinsäure zu weiss-gelben, unlöslichen Verbindungen, von welchen jedoch, da die letztere stets verharzte, nur die erstere genau untersucht werden konnte. Sie zeigte die Zusammensetzung:



dürfte demnach vielleicht für die Formel der mit Salzsäure ausgefällten Verbindung gelten.

Die grosse Widerstandsfähigkeit der organischen Arsenderivate gegen Oxydationsmittel, welche bereits die Reihe der Benzarsinverbindungen (vergl. Tabelle 1) ermöglicht hatte, liess erwarten, dass durch dasselbe Oxydationsmittel: Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, auch bei der Nitrotolylarsinsäure die Methylgruppe

in die Carboxylgruppe übergeführt werden könnte, ohne dass sonst die Verbindung eine Veränderung erlitte. Der angestellte Versuch entsprach auch ganz der Erwartung, und es entstand so der erste Körper in der Reihe der Nitrophenylbenzarsinverbindungen, die Nitrophenylbenzarsinsäure, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\AsO(OK)_2\end{cases} + 2KMnO_4 = C_6H_3\begin{cases}COOK\\NO_2\\AsO(OK)_2\end{cases} + 2MnO_2 + KOH + H_2O.$$

Was nun zum Schluss die Konstitutionsfrage anbelangt, so war es wohl als unbedingt sicher anzunehmen, dass sowohl in der Reihe der Nitrotolylarsinverbindungen, als auch in der Nitrophenylbenzarsinsäure und Amidotolylsulfarsinsäure die Arsengruppe zur Methylgruppe, resp. Carboxylgruppe, in Parastellung sich befände, da alle diese Verbindungen aus dem p-Bromtoluol entstanden und durchaus kein Grund vorhanden war, eine Umlagerung im Molekül anzunehmen. Es war also nur noch die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln.

Der erste Versuch hierzu wurde analog dem Versuche Michaelis und Benzingers (Ber. 9, 517) angestellt, welche durch Erhitzen der Nitrophosphenylsäure mit Natronkalk Anilin, und zwar durch sekundäre Reaktion aus dem zunächst gebildeten Nitrobenzol erhalten hatten:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\PO(OH)_2\end{cases} + H_2O = C_6H_5NO_2 + PO(OH)_3.$$

Bei der Nitrotolylarsinsäure musste alsdann in gleicher Weise durch sekundäre Einwirkung des Natronkalks auf das zunächst gebildete Ortho- oder Paranitrotoluol ein Ortho- oder Paratoluidin entstehen, dessen Nachweis die Konstitutionsfrage gelöst hatte:

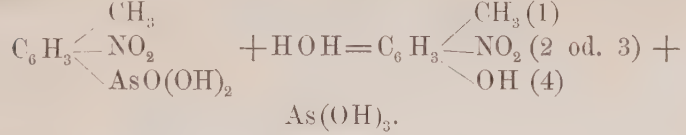
$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\AsO(OH)_2\end{cases} + HOH = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NO_2\end{cases} + AsO(OH)_3.$$

Es gelang jedoch nicht, ein Nitrotoluol oder Toluidin zu erhalten.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Nitrotolylarsinsäure in schmelzendes Kali eingetragen, um, wie La Coste durch Eintragen der Phenylarsinsäure in schmelzendes Alkali-Phenol erhalten hatte (Anm. 208, 9):

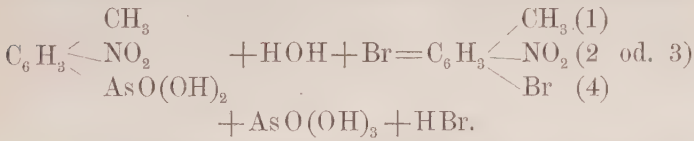
$$C_6H_5AsO(OH)_2 + HOH = C_6H_5OH + As(OH)_3,$$

so bei der Nitrotolylarsinsäure ein o- der m-Nitrokresol zu gewinnen:



Aber auch diese Versuche misslangen.

Bei einem dritten Versuche wurde die Nitrotolylarsinsäure mit Brom behandelt, um so eventuell ein 2- oder 3-Nitro-4-brom-1-toluol zu erhalten nach der Gleichung:



Experimenteller Teil.

1. p-Tritolylarsin.

$(C_6H_4CH_3)_3As$.

Zur Darstellung des Tritolylarsins wurde zunächst nach der Vorschrift von Hosseus[1] verfahren.

100 g p-Bromtoluol und 64 g Arsentrichlorid wurden in einem 2 l-Kolben in ca. 500 g ganz wasserfreiem Äther gelöst und 30 g in ganz feine Scheiben zerschnittenen Natriums hinzugegeben. Darauf wurde bei aufgesetztem Rückflusskühler das Gemenge erst 24 Stunden unter Eiskühlung, dann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung überlassen. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann filtriert und der Äther abdestilliert, wobei das Tritolylarsin in schönen, weissen Krystallen zurückblieb. Alsdann wurde das Reaktionsprodukt noch ungefähr 6—8mal ausgeäthert, bis alles Tritolylarsin ausgezogen war, die Gesammtmenge des letzteren mit etwas Alkohol ausgeschüttelt, um noch unangegriffenes beigemengtes p-Bromtoluol zu entfernen, und an der Saugpumpe abgesaugt. Man erhält so das Trirtolylarsin ganz rein. Schmelzpunkt 146 °.

Die Umsetzung erfolgt folgendermassen:

$$3\,C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\Br\end{matrix} + AsCl + 6\,Na = (C_6H_4CH_3)_3As + 3\,NaBr + 3\,NaCl.$$

[1] Hosseus, Inaugur.-Diss., Rostock.

Bei drei Versuchen, die ganz genau nach Vorschrift angestellt wurden, war die Ausbeute jedoch eine sehr schlechte. Die theoretische Ausbeute von 100 g p-Bromtoluol soll 67,8 g Tritolylarsin liefern. Es gaben jedoch je 100 g p-Bromtoluol bei:

Versuch 1 nur 20 g $(C_7H_7)_3As = 29\,\%$ der theoret. Ausbeute.
„ 2 „ 18 g „ $= 20\,\%$ „ „ „
„ 3 „ 23 g „ $= 33\,\%$ „ „ „

Auch war an dem Reaktionsprodukt stets der charakteristische Geruch des p-Bromtoluols zu bemerken. Da nun das berechnete Mengenverhältnis bei der Darstellung des Tritolylarsins 100 g p-Bromtoluol, 35,38 g Arsentrichlorid und 26,86 g Natrium beträgt und eine Abweichung von diesem Verhältnis doch nur durch eine bessere Ausbeute, wie eventuell angestellte Versuche ergeben müssten, gerechtfertigt erschien, so konnte die schlechte Ausbeute wohl von einem falschen Mengenverhältnis der Hosseus'schen Vorschrift herrühren. Augenscheinlich hinderte der unnötig grosse Überschuss an Arsentrichlorid die Bildung des Tritolylarsins durch Einwirkung auf einen Teil des fast nur in der berechneten Menge vorhandenen Natriums.

Bei einem vierten Versuche wurde deshalb nur ein kleiner Überschuss an Arsentrichlorid, dagegen ein grösserer an Natrium genommen, dessen Gegenwart der Reaktion ja nicht weiter hinderlich sein konnte. Das Verhältniss war:

100 g C_7H_7Br, 45 g $AsCl_3$, 40 g Na.

Die Ausbeute dieses Versuches war auch, wie erwartet, eine gänzlich andere: sie betrug ungefähr das Doppelte je eines der drei ersten Versuche. Es lieferten:

100 g $C_7H_7Br = 40$ g $(C_7H_7)_3As = 59\,\%$

der theoret. Ausbeute.

Ein fünfter Versuch, mit denselben Mengenverhältnissen, wie der vierte, angestellt, wobei jedoch das Ge-

menge anstatt 24 Stunden 36 unter Eiskühlung und 36 unter gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde. lieferte sogar 45 g Tritolylarsin, also 66 % der theoretischen Ausbeute. Auch war bei diesem Versuch nach der Reaktion der Geruch nach p-Bromtoluol vollständig verschwunden.

2. p-Tolylarsenchlorür.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ AsCl_2 \end{matrix}.$$

Zur Ueberführung des Tritolylarsins in das Tolylarsenchlorür wurden unter Zugrundelegung der Angaben von Klatt[1] folgende 3 Ausbeuteversuche angestellt:

Versuch 1. 23 g Tritolylarsin wurden in 230 g Arsentrichlorid gelöst und diese Lösung in zugeschmolzenen Röhren 48 Stunden auf 230 °—240 ° erhitzt. Die Schiessofenwärme wurde stets auf das sorgfältigste innerhalb der angegebenen Temperatur erhalten, da nach Klatt die Ausbeute sonst stark reduziert wird. Nach dem Erkalten wurden die Röhren mit grosser Vorsicht geöffnet, nicht des Druckes wegen, denn ein solcher ist kaum vorhanden, sondern weil das Tolylarsenchlorür in Berührung mit der Haut einen sehr unangenehmen, schmerzhaften Ausschlag erzeugt. Auch bei allen übrigen Operationen mit diesem Körper wurde deshalb immer mit der nöthigen Vorsicht verfahren. Das erhaltene Produkt wurde alsdann der Fraktion unterworfen.

Es destillierte:

bis ca. 180 ° fast reines Arsentrichlorid, welches zur Füllung neuer Röhren benutzt wurde;

von 180 ° — ca. 267 °: eine wasserhelle, nicht erstarrende Flüssigkeit;

von 267 ° an: das Tolylarsenchlorür.

[1] Klatt, Inaugur.-Diss., Rostock.

Es wurde alsdann destilliert, bis Zersetzung eintrat, d. h. die Tropfen sich dunkel färbten, was ungefähr bei 300° stattfand. Aus der letzten Fraktion krystallisierte rasch, namentlich bei der Berührung, das Tolylarsenchlorür in grossen, farblosen, stark lichtbrechenden Tafeln aus. Dieselben wurden bei 31° wieder flüssig und siedeten bei 267° unzersetzt im Kohlensäurestrom.

Die Bildung des Tolylarsenchlorürs erfolgt nach folgender Gleichung:

$$(C_7H_7)_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_7H_7AsCl_2.$$

Die theoretische Ausbeute sollte 47,56 g betragen, die wirkliche lieferte aber nur 38 g Chlorür, also 80 % der theoretischen.

Versuch 2. 14 g Tritolylarsin wurden in 140 g Arsentrichlorid gelöst und alsdann genau nach Versuch 1 weiter behandelt, nur dass die Röhren 36 statt 48 Stunden im Schiessofen blieben. Es hatte sich nur eine ganz geringe Menge des Chlorürs gebildet.

Versuch 3. 23 g Tritolylarsin wurden in 230 g Arsentrichlorid gelöst und darauf wiederum genau nach Versuch 1 weiter behandelt. Diesmal wurden die Röhren jedoch 60 Stunden genau auf 230°—240° gehalten. Dieser Versuch hatte den gehofften Erfolg einer theoretischen Ausbeute. Das Tritolylarsin setzt sich also mit dem Arsentrichlorid erst allmählich bei längerer Einwirkung unter der Temperatur von 230°—240° um.

3. p-Tolylarsinsäure.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3\\AsO(OH)_2\end{matrix}.$$

Anstatt nach Michaelis und La Coste[1] zur Darstellung der Tolylarsinsäure aus dem Tolylarsenchlorür dasselbe erst durch Einwirkung von Chlor in das Tolylarsentetrachlorid überzuführen und aus diesem dann durch

[1] Michaelis und La Coste, Ann. 201, 249, 250, 255.

Wasser die Tolylarsinsäure zu gewinnen, wurde ein der Darstellung der Phenylarsinsäure von Loesner[1] analoger Versuch angestellt. Loesner führte zur Darstellung der Phenylarsinsäure aus dem Phenylarsenchlorür dieses nicht erst mittelst Chlor in das Tetrachlorid und dieses in die Säure über, wie es Michaelis und La Coste[2] thaten, sondern er vereinigte beide Operationen und erzielte dabei ebenfalls theoretische Ausbeute.

Das feste Tolylarsenchlorür wurde in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben mit Wasser übergossen und ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Es ist dabei zweckmässig, das Chlorür zu erwärmen, so dass es schmilzt, da einerseits das Chlor auf das feste Chlorür unter Wasser nur langsam einwirkt, andererseits sich die gebildete Arsinsäure aus dem kalten Wasser ausscheidet und so das Ende der Reaktion nicht deutlich erkennen lässt. Beim Einleiten in der Wärme war nach kurzer Zeit das gesammte Chlorür verschwunden, und eine helle, klare Flüssigkeit zeigte das Ende der Reaktion an. Beim Erkalten schied sich die Tolylarsinsäure in reinen, weissen Nädelchen fast ganz aus, welche abfiltriert und zur Entfernung der Salzsäure mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Nach dem Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade blieb noch etwas Säure im Rückstande.

Die Bildung der Tolylarsinsäure verläuft in zwei Phasen:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\AsCl_2\end{matrix} + Cl_2 = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\AsCl_4\end{matrix},$$

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\AsCl_4\end{matrix} + 3H_2O = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\AsO(OH)_2\end{matrix} + 4HCl.$$

Die Ausbeute war eine theoretische; das vereinfachte Verfahren gelingt bei der Tolylarsinsäure also ebenso wie bei der Phenylarsinsäure.

[1] Loesner, Inaugur.-Diss., Rostock.

[2] Michaelis und La Coste, Ann. 201, 198, 203.

Die schönen, weissen, in sternförmiger Anordnung gruppierten Nädelchen schmelzen nicht unter 300°. Sie lösen sich leicht in heissem Wasser und heissem Alkohol, schwer in Äther, kaltem Wasser und kaltem Alkohol.

4. Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf p-Tolylarsenchlorür.

Eine Probe des Tolylarsenchlorürs wurde im Reagensglase mit etwas konzentrierter Salpetersäure übergossen und dann erwärmt, wobei rasch eine lebhafte Reaktion unter Entwicklung roter Dämpfe eintrat. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt mit Wasser verdünnt. Nach einiger Zeit hatten sich weisse Nädelchen ausgeschieden, welche vollkommen identisch mit der durch Einleiten von Chlor aus dem Tolylarsenchlorür gewonnenen Tolylarsinsäure waren.

Die Umsetzung bei der Oxydation findet folgendermassen statt:

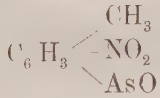
$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\AsCl_2\end{matrix} + 2NO_2OH + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\AsO(OH)_2\end{matrix} + 2HCl + 2NO_2.$$

Bei Anwendung roter, rauchender Salpetersäure an Stelle der konzentrierten findet nicht etwa eine Nitrierung des Chlorürs statt, sondern auch eine Oxydation zu Arsinsäure in dem oben angegebenen Sinne; nur tritt hier schon in der Kälte eine sehr stürmische Reaktion ein.

Die Oxydationswirkung der konzentrierten Salpetersäure auf das Chlorür wurde dazu benutzt, aus der bei der Darstellung des Tolylarsenchlorürs bei 180°—267° übergegangenen Fraktion das in letzterer noch enthaltene Chlorür zu gewinnen. Die Fraktion wurde mit ungefähr dem gleichen Volumen konzentrierter Salpetersäure in einem kleinen Erlenmeyer erwärmt, wobei das gesammte in der Fraktion noch enthaltene Chlorür unter lebhafter Reaktion in Arsinsäure übergeführt wurde. Dieselbe

schied sich nach einiger Zeit aus der mit etwas Wasser verdünnten Lösung in reinen, weissen Nädelchen aus.

5. Nitrotolylarsinsäure.



Zur Darstellung der Nitrotolylarsinsäure wurde zunächst versucht, mit roter, rauchender Salpetersäure zum Ziel zu gelangen. Die Tolylarsinsäure wird jedoch, ebenso wie die Phenylarsinsäure[1], selbst bei längerem Kochen mit roter rauchender Salpetersäure von dieser nicht angegriffen, sondern krystallisiert aus der im Wasser eingetragenen Lösung beim Erkalten immer unverändert wieder aus.

Da diese Versuche resultatlos blieben, wurde zur Anwendung des sogenannten Nitrogemisches geschritten, eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure mit der Hälfte ihres Volumens roter rauchender Salpetersäure.

10 g reine konzentrierte Schwefelsäure wurden mit 8 g roter rauchender Salpetersäure gemischt und die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt. In dies Gemisch wurden 2 g Tolylarsinsäure unter Umschütteln ganz allmählich eingetragen. Die Säure löste sich unter Wärmeentwicklung augenblicklich auf, und das anfangs farblose Nitrogemisch färbte sich allmählich gelb. Nach dem Eintragen aller Säure wurde das Reaktionsprodukt in ungefähr das sechsfache Volumen Wasser eingegossen. Nach ganz kurzer Zeit krystallisierte die erwartete Nitrosäure in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln quantitativ aus.

Bei einem zweiten Versuche wurden 25 g konzentrierte Schwefelsäure, 20 g rote rauchende Salpetersäure und

[1] Loesner, Inaugur.-Dissert., Rostock.

5 g Tolylarsinsäure angewandt. Auch hier war die Ausbeute eine theoretische.

Bei einem dritten Versuche, welcher mit 35 g konzentrierter Schwefelsäure, 28 g roter rauchender Salpetersäure und 10 g Tolylarsinsäure angestellt wurde, blieb die wirkliche Ausbeute hinter der theoretischen zurück; sie betrug nur ungefähr 90 %. Es ist deshalb ratsam, nie mehr als 5 g Tolylarsinsäure auf einmal zu nitrieren. Auch darf die Wärmeentwicklung nie zu stark werden, d. h. es muss besondere Aufmerksamkeit auf das ganz allmähliche Eintragen der Tolylarsinsäure in das Nitrogemisch verwendet werden, da im anderen Falle die Ausbeute ebenfalls beeinträchtigt wird.

Die Nitrotolylarsinsäure ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in kochendem löst sie sich dagegen ziemlich leicht. Sie löst sich ferner in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, garnicht in Äther und Ligroin. Es ist daher am zweckmässigsten, die Säure aus Wasser umzukrystallisieren, woraus sie schon nach einmaliger Operation quantitativ und analysenrein gewonnen werden kann. Die reine Säure bleibt bis 300 ° unverändert. Im Reagensglas erhitzt, verhält sie sich wie die Nitrophenylarsinsäure: sie verpufft nach vorheriger Abspaltung von Wasser.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,4108 g Substanz gaben 0,4844 g CO_2 und 0,1137 g H_2O.

0,2787 g Substanz gaben 12,2 ccm Stickstoff bei 17 ° und 749 mm Druck.

0,2042 g Substanz gaben 0,0961 g As_2S_3.

Berechnet für: $C_6H_3CH_3NO_2AsO(OH)_2$	Gefunden:
C = 32,18 %	32,15 %
H = 3,06 %	3,06 %
N = 5,36 %	5,02 %
As = 28,73 %	28,69 %.

6. Krystallographische Untersuchung der Nitrotolylarsinsäure.

Die Krystalle der Nitrotolylarsinsäure zeigten unter dem Mikroskop bei gekreuzten Nicols nach allen drei Axen gerade Auslöschung, sie gehören daher, wie die Krystalle der Nitrophenylarsinsäure (6), dem rhombischen System an. Immer ist ein Pinakoid, welches man sowohl als Makropinakoid, als auch als Brachypinakoid auffassen kann, hervorragend gross ausgebildet. Folgende zwei Formen wurden beobachtet:

1. Das Pinakoid mit einem Prisma und einer Pyramide.
2. Das Pinakoid mit dem Prisma, der Pyramide und der Basis.

Formen, wie bei der Nitrophenylarsinsäure (6), wurden nicht beobachtet. Die Flächen der Pyramiden schneiden sich unter einem Winkel von 90 °.

Die Krystalle zeigten vollkommene Spaltbarkeit nach Basis und Pinakoid. Hatten die Krystalle Zeit, sich langsam zu bilden, so krystallisierten sie, namentlich aus viel Wasser, in langen, schönen Nadeln aus; beim raschen Auskrystallisieren dagegen hatten sie meist die Form kleiner Schüppchen. Es rührt dies wahrscheinlich von der grossen Spaltbarkeit nach Basis und Pinakoid her, denn auch die langen Nadeln zerbrachen äusserst leicht nach beiden Richtungen und sahen dann in Folge der stets vorherrschenden grossen Ausbildung des Pinakoids wie kleine Schuppen aus.

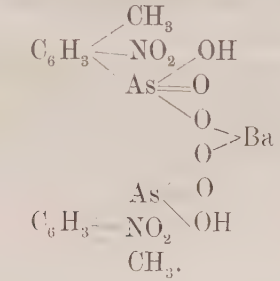
Unter sehr starker Vergrösserung zeigten ferner die meisten Krystalle der aus Wasser krystallisierten Säure eine sehr grosse Menge von kleinen Flüssigkeitseinschlüssen, welche alle parallel der c-Axe liefen.

7. Nitrotolylarsinsaures Kalium und Natrium.

Die Nitrotolylarsinsäure löst sich leicht in Kalilauge und Natronlauge, doch gelang es durch kein Mittel, weder aus der wässrigen Lösung, noch aus dem beim

Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade zurückgebliebenen amorphen Rückstande, das Kalium- oder Natriumsalz zu isolieren.

8. Nitrotolylarsinsaures Baryum.



Zur Darstellung dieses Salzes wurde 1 g Nitrotolylarsinsäure in heissem Wasser gelöst, mit überschüssigem Barytwasser versetzt und darauf zur Ausfüllung des überschüssigen Baryums eine Stunde lang ein kräftiger Kohlensäurestrom eingeleitet. Das ausgefallene Baryumkarbonat wurde abfiltriert, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, das noch ausgefallene Baryumkarbonat abermals abfiltriert und die Lösung stark eingeengt. Beim Erkalten fiel das nitrotolylarsinsaure Baryum in kleinen weissen Nädelchen aus.

Die Analyse dieses Salzes, sowie aller übrigen Salze der Nitrotolylarsinsäure konnte in folgender einfachen und eleganten Weise bewerkstelligt werden.

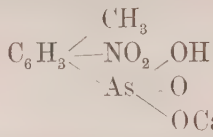
Die abgewogene Menge der Substanz wurde mit konzentrierter Salzsäure in einem Becherglase erwärmt, wobei sich das Salz glatt löste. Dann wurde mit etwas Wasser verdünnt, worauf beim Erkalten die unveränderte Nitrotolylarsinsäure infolge ihrer Wasserunlöslichkeit in schönen Nädelchen auskrystallisirte. Sie wurde abfiltriert, quantitativ ausgewaschen und konnte wieder zur Verwendung gelangen. Mit dem Filtrat wurde dann in gewöhnlicher Weise weiter verfahren.

0,1827 g Substanz lieferten 0,0640 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden:
$(C_6H_3CH_3NO_2AsO_2OH)_2Ba$:	
$Ba = 20{,}85\ \%$.	$20{,}58\ \%$.

Es lag also das saure Salz vor. Dasselbe ist entgegen dem der Nitrophenylarsinsäure (6) in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem dagegen schwerer. Beim Erhitzen verpufft es.

9. Nitrotolylarsinsaures Calcium.



Versetzt man Nitrotolylarsinsäure mit überschüssigem Kalkwasser, so scheidet sich das nitrotolylarsinsaure Calcium beim Kochen der Lösung in kleinen glänzenden Blättchen aus.

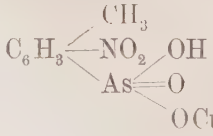
Die Analyse wurde auf dieselbe Art wie beim nitrotolylarsinsauren Baryum ausgeführt.

0,1441 g Substanz gaben 0,0271 g CaO.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_3CH_3NO_2As(OOH)_2Ca$:	
$Ca = 12{,}61\ \%$.	$12{,}69\ \%$.

Im Trockenschrank verliert das Salz bei 115° kein Wasser; bei höherer Temperatur zersetzt es sich. Entgegen dem nitrophenylarsinsauren Calcium (6) ist das Salz nicht allein in siedendem, sondern auch in kaltem Wasser unlöslich. Beim Erhitzen im Reagensrohr oder auf dem Platinblech verpufft es.

10. Nitrotolylarsinsaures Kupfer.



Das Kupfersalz fällt beim Zusatz von Kupfersulfat-

lösung zur heissen, wässrigen Lösung der Nitrotolylarsinsäure als schwach grünlich-weisses, amorphes Pulver aus. Ob es, analog dem nitrophenylarsinsauren Kupfer (6) nicht gefällt wird, wenn man eine wässrige Lösung der Nitrotolylarsinsäure in der Kälte mit Kupfersulfatlösung zusammenbringt, konnte infolge der Unlöslichkeit der Nitrotolylarsinsäure in kaltem Wasser nicht festgestellt werden. Das Kupfersalz ist in kaltem und warmem Wasser unlöslich.

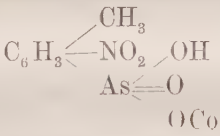
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1617 g Substanz gaben 0,0298 g Cu (auf elektrolytischem Wege).

Berechnet für $C_6H_3CH_3NO_2As(OOH)_2Cu$:	Gefunden:
Cu = 18,62 %.	18,42 %.

Auch hier konnte, wie bei dem Calciumsalz, eine Wasserabspaltung im Trockenschranke bei 115° nicht festgestellt werden. Es zersetzt sich das nitrotolylarsinsaure Kupfer ebenfalls bei höherer Temperatur. Beim Erhitzen auf dem Platinblech oder im Reagensrohr verpufft es gleichfalls.

11. Nitrotolylarsinsaures Kobalt.

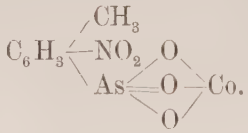


Beim Zusatz von Kobaltnitrat zur heissen wässrigen Lösung der Nitrotolylarsinsäure entsteht kein Niederschlag. Versetzt man dagegen die wässrige Lösung der Nitrotolylarsinsäure zuerst mit Ammoniak und kocht eine Zeit lang, bis das überschüssige Ammoniak sich verflüchtigt hat, so fällt das nitrotolylarsinsaure Kobalt beim Zusatz von Kobaltnitrat als violetter, amorpher Niederschlag aus. Das Salz ist in kaltem und heissem Wasser gleich unlöslich.

Die Analyse ergab:
0,2963 g Substanz gaben 0,0517 g Co.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_3CH_3NO_2As(OOH)_2Co$:	
Co = 17,55 %	17,48 %

Wird das violette Kobaltsalz vorsichtig erwärmt, so nimmt es eine prachtvolle ultramarinblaue Farbe an. Da von den Kobaltsalzen, welche ihre Farbe zu ändern vermögen, stets die roten Salze die wasserhaltigen, die blauen dagegen die weniger wasserhaltigen oder wasserfreien Formen darstellen, so dürfte derselbe Fall auch hier vorliegen und das ultramarinblaue Salz das wasserfreie, d. h. neutrale nitrotolylarsinsaure Kobalt darstellen von der Konstitutionsformel:

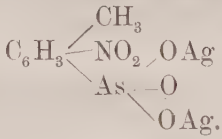


Da sich beim Erwärmen bis zur ultramarinblauen Farbe des Salzes, welche gegen 180 ° einzutreten pflegt, jedoch fast immer ein kleiner Teil zersetzt hat, ehe alles violette Salz in ultramarinblaues umgewandelt ist, so war es nicht möglich, den Gewichtsverlust im Trockenschranke quantitativ zu bestimmen. In niedrigere Temperatur gebracht, zieht das ultramarinblaue Salz sofort wieder Wasser aus der Luft an und verwandelt sich in das violette. Auf dem Platinblech oder im Reagensrohr erhitzt, verpufft das letztere, nachdem es sich vorher in das ultramarinblaue Salz verwandelt hat.

Es liegt auf der Hand, dass die beiden andern basischen Salze, das nitrotolylarsinsaure Calcium und das nitrotolylarsinsaure Kupfer, welche dieselbe Konstitution wie das Kobaltsalz haben, sich auch in Bezug auf ihre wasserfreie Form unter einander ganz gleich verhalten werden, zumal da ihre Reaktionen vollkommen identisch

sind, die Reaktionen, auf welche erst der so charakteristische Farbenwechsel des Kobaltsalzes ein erklärendes Licht wirft.

12. Nitrotolylarsinsaures Silber.



Wie bei der Nitrophenylarsinsäure, so ist auch bei der Nitrotolylarsinsäure das Silbersalz das einzige neutrale Salz, welches analysenrein erhalten werden konnte.

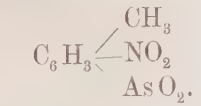
Versetzt man, wie bei der Darstellung des Kobaltsalzes, eine wässrige Lösung der Nitrotolylarsinsäure mit Ammoniak und kocht, bis alles überschüssige Ammoniak sich verflüchtigt hat, so fällt beim Zusatz von Silbernitrat zu dieser Lösung das nitrotolylarsinsaure Silber als weisser, amorpher, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag aus. Derselbe bildet, getrocknet, ein staubfeines, weisses Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Salpetersäure und Ammoniak dagegen leicht löslich ist und beim Erhitzen verpufft.

Zur Analyse auf die beim nitrotolylarsinsauren Baryum angegebene Art wurde natürlich konzentrierte Salpetersäure anstatt der konzentrierten Salzsäure verwendet.

0,2134 g Substanz gaben 0,1245 g AgCl und 0,0034 g Ag.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_3CH_3NO_2AsO(OAg)_2$:	
Ag = 45,47 %.	45,45 %.

13. Anhydrid der Nitrotolylarsinsäure.



Da die Nitrotolylarsinsäure, wie bereits bei ihrer Beschreibung erwähnt worden, beim Erhitzen im Reagens-

glase Wasser abspaltet, so wurde versucht, durch Erhitzen im Trockenschrank das Anhydrid derselben darzustellen. Bei diesem Versuche zeigte die Nitrosäure ein ganz ähnliches Verhalten, wie ihre basischen Salze: sie begann sich zu zersetzen, ehe alle Säure in das Anhydrid übergegangen war. Dasselbe Verhalten zeigt ja auch die Nitrophenylarsinsäure (6).

Die Zahlen des Versuches waren folgende:

6,1697 g: Gewicht des Glases (4,9895 g) mit Substanz (1,1802 g) bei gewöhnlicher Temperatur;

6,1696 g: Gesamtgewicht nach zweistündigem Erhitzen im Luftbade auf 120°;

6,1603 g: Gesamtgewicht nach einstündigem Erhitzen auf 180°;

6,1600 g: Gesamtgewicht nach zweistündigem Erhitzen auf 230°. (Bereits mit etwas Zersetzungsprodukt.)

Bei weiterem Erhitzen trat vollkommene Zersetzung ein. Der Gewichtsverlust betrug:

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_3(CH_3)NO_2AsO_2$:	
$H_2O = 6{,}89\ \%$.	$5{,}32\ \%$.

Es musste daher auf eine Isolierung des reinen Anhydrids verzichtet werden.

14. Reduktionsversuche.

Es wurde jetzt zunächst versucht, aus der Nitrotolylarsinsäure durch Reduktion die Amidotolylarsinsäure

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\\AsO(OH)_2\end{cases}$$

darzustellen. Leider gelang es jedoch bei keiner der angewendeten Reduktionsmethoden, zu dem erwünschten Ziel

zu gelangen. Die angestellten Reduktionsversuche waren folgende:

1. Versuch. Derselbe wurde nach der von Baeyer und Bloem[1] zur Reduktion der Orthonitrophenylpropiolsäure angegebenen Methode ausgeführt.

2 g Nitrotolylarsinsäure wurden in einem Überschuss von Ammoniak gelöst und allmählich eine gesättigte Lösung von 10 g Eisenvitriol hinzugegeben. Während dieser Operation wurde die Lösung durch Zusatz von Ammoniak stets alkalisch gehalten. Das Ende der Reaktion soll daran erkannt werden, dass der rotbraune Niederschlag eine schwarzbraune Farbe annimmt. Es blieb jedoch der rotbraune Niederschlag unverändert. Nach dem Abfiltrieren desselben gab das Filtrat weder sofort, noch nach 4—5stündigem Stehen, noch auch nach länger andauerndem Kochen bei vorsichtigem Ansäuern mit Salzsäure einen Niederschlag. Um nun zu sehen, ob die Nitrotolylarsinsäure gar nicht angegriffen sei, wurde das Filtrat mit starker Salzsäure versetzt und etwas eingeengt. Nach dem Erkalten schied sich die unveränderte Nitrotolylarsinsäure aus der Lösung aus. Ihr Filtrat enthielt nur Chlorammonium und Ammoniumsulfat.

2. Versuch. Claisen und Thompson[2] geben zur Reduktion von Nitrosäuren mittelst Eisenvitriol die Anwendung von Barytwasser an. Nach dieser Vorschrift wurde der zweite Versuch angestellt.

2 g Nitrotolylarsinsäure wurden in der zu ihrer Lösung notwendigen Menge Barytwasser in der Wärme gelöst und zu der noch heissen Lösung die berechnete Menge Eisenvitriol hinzugegeben. Dann wurde weiter Barytwasser hinzugesetzt, bis alles Eisen ausgefällt war und die Flüssigkeit alkalisch reagierte. Darauf wurde der Niederschlag abfiltriert, zur Entfernung des noch vorhandenen

[1] Ber. 15, 2147.
[2] Ber. 12, 1946.

überschüssigen Barytwassers Kohlensäure eingeleitet, wiederum abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Beim Erkalten fiel aus der eingeengten Lösung unverändertes nitrotolylarsinsaures Baryum in feinen Nädelchen aus.

3. Versuch. Dieser Versuch wurde mittelst Essigsäure und Zinkstaub ausgeführt.

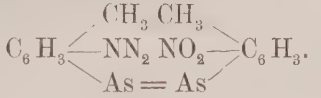
2 g Nitrotolylarsinsäure wurden in Essigsäure gelöst, Zinkstaub hinzugegeben und das Gemisch eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Auch von diesem Reduktionsmittel wurde die Nitrotolylarsinsäure nicht angegriffen. Sie schied sich beim Erkalten unverändert aus der abfiltrierten Lösung wieder aus.

4. Versuch. Da die Reduktionsversuche mit schwachen Reduktionsmitteln alle resultatlos verliefen, so wurde bei einem vierten Versuche zu der stark reduzierenden Wirkung von Zink und Salzsäure gegriffen.

4,5 g Nitrotolylarsinsäure wurden in heissem Wasser gelöst, konzentrierte Salzsäure hinzugegeben und unter allmählichem Zusatz kleiner Portionen Zinkstaub längere Zeit gekocht. Unter starkem Schäumen schied sich allmählich ein gelber, feinpulvriger Niederschlag ab. Der gesamte Kolbeninhalt wurde auf einen Faltenfilter gebracht, die stark saure Lösung ablaufen gelassen und dann das Filter mit Wasser angefüllt. Der frisch ausgefällte gelbe Niederschlag ging dabei in Lösung und konnte so von dem Zink getrennt werden. Aus dem schwachgelben Filtrate wurde durch ganz vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ein gelber, flockiger Niederschlag gefällt. Bei dem Versuche jedoch, ihn abzufiltrieren und zu trocknen, verharzte derselbe jedesmal sofort, indem er eine dunkelbraune Färbung annahm, und es gelang durch kein Mittel, einen auch nur annähernd reinen oder beständigen Körper zu isolieren. Verändert war die Nitrotolylarsinsäure aber jedenfalls, denn das Harz verkohlte beim Erhitzen auf dem Platinblech, ohne dabei zu verpuffen.

Da die zur Überführung der Nitrotolylarsinsäure in die Amidotolylarsinsäure angewendeten Methoden ebenso wie bei der Nitrophenylarsinsäure (6) alle nur negative Resultate lieferten, so wurde auf weitere nach dieser Richtung hin zielende Versuche verzichtet.

15. Dinitroarsenotoluol.



Wie bereits im theoretischen Teil erwähnt, tritt bei der Einwirkung der phosphorigen Säure auf die Nitrotolylarsinsäure ebenso wie bei der Nitrophenylarsinsäure (6) nicht die Nitrogruppe, sondern die Arsengruppe in Reaktion, und wie bei letzterer sich das Dinitroarsenobenzol, so bildet sich bei ersterer das Dinitroarsenotoluol.

Zur Darstellung der Verbindung wurden zunächst analog der Darstellung des Dinitroarsenobenzols 5 g Nitrotolylarsinsäure mit 20 g krystallisierter phosphoriger Säure und 20 ccm Wasser im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 115° erhitzt. Nach der Herausnahme der Röhre zeigte sich deren Inhalt total zersetzt; er bestand aus einer öligen, schwarzen, nach Phenol riechenden Masse.

Von drei andern Versuchen, welche unter Anwendung dreierlei verschiedener Mischungsverhältnisse 24 Stunden im geschlossenen Rohr bei 100° (im Wasserbade) vorgenommen wurden, erzielte derjenige eine theoretische Ausbeute, bei welchem 2 g Nitrotolylarsinsäure und 20 g phosphoriger Säure, die in 20 ccm Wasser gelöst waren, angewendet worden waren. Das Dinitroarsenotoluol hatte sich als gelber, flockiger Niederschlag ausgeschieden. Nach dem Auswaschen an der Saugpumpe mit kaltem Wasser und dem Trocknen im Exsikkator wurde der Körper völlig analysenrein als feines gelbes Pulver erhalten.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

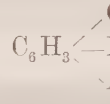
0,1700 g Substanz lieferten 0,2498 g CO_2 und 0,0477 g H_2O.

0,1556 g Substanz lieferten 8,8 ccm Stickstoff bei 15° und 760 mm Druck.

Berechnet für: $(C_6H_3CH_3NO_2As)_2$	Gefunden:
C = 39,81 %	40,05 %
H = 2,84 %	3,16 %
N = 6,63 %.	6,62 %.

Die Umsetzung der Nitrotolylarsinsäure mit der phosphorigen Säure zu Dinitroarsenotoluol ist bereits im theoretischen Teil dargelegt worden. Das Dinitroarsenotoluol ist genau wie das Dinitroarsenobenzol nicht umkrystallisierbar, da es in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Im Schmelzröhrchen tritt von 165° an allmähliche Zersetzung ein. Beim Erhitzen auf dem Platinblech oder im Reagensglase verpufft die Verbindung unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle.

16. Nitrotolylarsenbromür.



Von den Halogenverbindungen des Nitrotolylarsinrestes konnte leider nur das Nitrotolylarsenbromür in analysenreinem Zustande erhalten werden. Die Darstellung desselben geschah auf folgende Weise:

Das Dinitroarsenotoluol wurde in Chloroform suspendiert und unter beständigem Umschütteln vorsichtig Brom, in Chloroform gelöst, hinzugegeben, bis die rötliche Färbung der Flüssigkeit beim Umschütteln nicht mehr verschwand. Setzt man direkt Brom hinzu, ohne dasselbe vorher in Chloroform zu suspendiren, so findet durch eine zu energische Einwirkung eine Zersetzung des Dinitroarsenotoluols statt. Zu der rötlichen Flüssigkeit wurde

dann Dinitroarsenotoluol hinzugesetzt, bis der Überschuss an Brom verschwunden und die Flüssigkeit wieder farblos geworden war, vom ungelösten Dinitroarsenotoluol abfiltriert und die Lösung des Nitrotolylarsenbromürs an der Luft der Verdunstung überlassen. Nach der Verflüchtigung des Chloroforms hatte sich das Nitrotolylarsenbromür in etwas bräunlich gefärbten, glänzenden kleinen Schüppchen adgeschieden.

Das Bromür ist in Chloroform, Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Über 260° beginnt es unter Zersetzung zu sintern. Beim Erhitzen auf dem Platinblech oder im Reagensglase verpufft es.

Die Analyse ergab:

0,1432 g Substanz lieferten 0,1405 g AgBr und 0,0023 g Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_3CH_3NO_2AsBr_2$	
Br = 43,12 %	42,94 %

Das Nitrotolylarsentetrabromid konnte ebensowenig wie das Nitrophenylarsentetrabromid (6) erhalten werden, da das Nitrotolylarsenbromür ebenso wie das Nitrophenylarsenbromür nicht mehr wie zwei Atome Brom absorbiert. Setzt man zu der Lösung des Nitrotolylarsenbromürs in Chloroform etwas weniger Brom hinzu, als die zur Bildung des Nitrotolylarsentetrabromids berechnete Menge beträgt, so verschwindet die rotbraune Färbung der Lösung weder im direkten Sonnenlichte, noch nach 24stündigem Stehen. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich wieder unverändertes Bromür aus.

Das dem Nitrophenylarsenchlorür (6) entsprechende Nitrotolylarsenchlorür war, wie bereits erwähnt, leider nicht darstellbar. Dinitroarsenotoluol wurde in Chloroform suspendiert und Chlor eingeleitet, wobei letzteres von dem Dinitroarsenotoluol unter Bildung einer klaren Flüssigkeit absorbiert wurde. Hierauf wurde Dinitroarsenotoluol im Überschuss hinzugesetzt und das Produkt 24 Stunden

stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Dinitroarsenotoluols wurde die Lösung der Verdunstung überlassen. Es blieb eine rotbraune, zähe Masse zurück, aus welcher mit keinen Mitteln das Nitrotolylarsenchlorür zu gewinnen war.

Wie es ferner bei der Nitrophenylarsinsäure (6) nicht gelungen war, ein Nitrophenylarsentetrachlorid und ein Nitrophenylarsenjodür zu erhalten, so gelang es auch weder aus der klaren Lösung, welche durch Einwirkung von Chlor auf das in Chloroform suspendierte Dinitroarsenotoluol entstanden war, ein Nitrotolylarsentetrachlorid, noch ferner durch Einwirkung von Jod auf Dinitroarsenotoluol ein Nitrotolylarsenjodür zu isolieren. Scheinbar wirkt Jod gar nicht auf das Dinitroarsenotoluol ein.

Ebenso wie das Nitrophenylarsenbromür löst sich auch das Nitrotolylarsenbromür glatt in Alkalien, während es bei dem ersteren jedoch gelang, durch Einleiten von Kohlensäure oder vorsichtigen Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Lösung die nitrophenylarsinige Säure von der Konstitution:

$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ As(OH)_2 \end{cases}$$

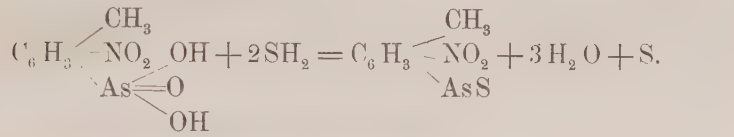
abzuscheiden, schlugen die in derselben Weise beim Nitrotolylarsenbromür angestellten Versuche sämtlich fehl. Durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung des Nitrotolylarsenbromürs, oder durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure zu derselben wurde kein Niederschlag erzielt und mit dem eingedampften Rückstand der alkalischen Lösung liess sich eine Trennung der in demselben eventuell enthaltenen nitrotolylarsinigen Säure von dem Alkali nicht bewerkstelligen.

17. Nitrotolylarsensulfid.

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \\ AsS. \end{cases}$$

Während, wie bereits im theoretischen Teil erwähnt,

bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrophenylarsinsäure (6) zwei Moleküle der Säure sich mit drei Atomen Schwefel zu dem Nitrophenylarsensesquisulfid vereinigen, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Nitrotolylarsinsäure nicht ein analoges Nitrotolylarsensesquisulfid, sondern das Nitrotolylarsensulfid nach der Gleichung:



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 5 g Nitrotolylarsinsäure in 200 ccm Wasser in der Wärme gelöst und in die stets ungefähr 70° warme Lösung zwei Stunden lang ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom geleitet. Hierbei scheidet sich das Nitrotolylarsensulfid, mit Schwefel gemischt, in weissgelben Flocken aus. Um die Fällung vollständig zu machen, wurde das Gemenge 12 Stunden stehen gelassen, dann wieder erwärmt und bei 70° Schwefelwasserstoff eingeleitet und dieselbe Operation im ganzen viermal wiederholt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Ammoniak versetzt, in welchem das Nitrotolylarsensulfid leicht löslich ist, und darauf der Schwefel abfiltriert. Versetzt man das Filtrat mit Salzsäure, so fällt das Sulfid als flockiger gelber Niederschlag aus. Derselbe wurde zur weiteren Reinigung in Benzol gelöst und die Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach 24 Stunden hatte sich alles Nitrotolylarsensulfid in kleinen, ganz analysenreinen, gelben Nadeln abgesetzt.

Die Analysen ergaben:

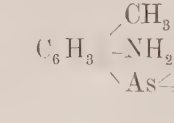
0,1915 g Substanz gaben 0,2434 g CO_2 und 0,0432 g H_2O.

0,2094 g Substanz gaben 0,2049 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_3CH_3NO_2AsS$	
C = 34,45 %	34,67 %
H = 2,46 %	2,50 %
S = 13,16 %	13,34 %

Das Nitrotolylarsensulfid schmilzt genau innerhalb 141°—142°. Es ist leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. Alkalien lösen es ebenfalls und Säuren fällen es aus dieser Lösung wieder aus. Beim Erhitzen verpufft es.

18. Amidotolylsulfarsinsäure.



Wird Nitrophenylarsinsäure (6) in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich amidophenylsulfarsinsaures Ammonium, welches durch Salzsäure in Amidophenylarsensulfid, Schwefel und Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Es wurde nun der Versuch unternommen, durch Behandlung der Nitrotolylarsinsäure in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff ein dem Amidophenylarsensulfid entsprechendes Amidotolylarsensulfid zu gewinnen. Das Verfahren dabei war folgendes.

5 g Nitrotolylarsinsäure wurden in ganz konzentriertem Ammoniak gelöst und in die Lösung 2 Stunden lang ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, wobei sich ein milchiges Gemenge abschied. Dasselbe wurde darauf 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, das abgedampfte Ammoniak durch frisches ersetzt und nochmals 2 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann wurde das gesamte Reaktionsprodukt zur Trockne eingedampft, mit äusserst schwach salzsäurehaltigem Wasser digeriert und endlich vom Ungelösten abfiltriert. Beim Zusatz von

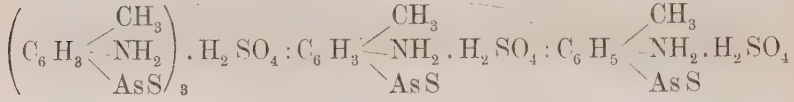
Ammoniak zu dem Filtrat fiel kein Niederschlag, wie bei der Darstellung des Amidophenylarsensulfids, welches durch Ammoniak aus seiner salzsauren Lösung gefällt wurde. Bei längerem Stehen schieden sich aus dem Filtrat harzige Produkte aus, welche nicht analysenrein zu gewinnen waren. Auch beim Eindampfen eines Teiles des Filtrats hinterblieb nur ein harziger Rückstand, aus welchem durch kein Mittel ein einheitlicher Körper isoliert werden konnte. Endlich misslang auch mit dem Rückstande der ursprünglichen ammoniakalischen, mit Schwefelwasserstoff zweimal behandelten und zuletzt eingedampften Lösung jeglicher Trennungsversuch eines dem Amidophenylarsensulfid analogen Körpers von dem Schwefel und den Zersetzungsprodukten, welche sich beim Eindampfen gebildet hatten. Es musste daher leider von einer direkten Isolierung eines dem Amidotolylarsensulfid entsprechenden Körpers Abstand genommen werden.

Setzt man nun zu dem Filtrate des mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgezogenen Reaktionsproduktes der in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelten Nitrotolylarsinsäure etwas Schwefelsäure hinzu, so erfolgt sofort eine der Bildung von Baryumsulfat ganz ähnliche Reaktion, nur ist der ausfallende Körper etwas gelblich gefärbt. Er wurde abfiltriert, sorgfältig mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Er bildete trocken ein gelbliches, amorphes Pulver, das sich im Schmelzröhrchen von 155° an zu zersetzen beginnt und in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff gleich unlöslich ist. Es herrschte anfänglich die Meinung, analog dem schwefelsauren Amidophenylarsensulfid (6) ein schwefelsaures Amidotolylarsensulfid vor sich zu haben, doch gaben zwei gut übereinstimmende Schwefelbestimmungen einen ganz anderen unerwarteten Aufschluss über die Natur

des vorliegenden Körpers. Die Analysenzahlen waren folgende:

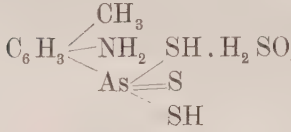
0,2140 g Substanz lieferten 0,5332 g $BaSO_4$.
0,1928 g Substanz lieferten 0,4754 g $BaSO_4$.

Berechnet für:



$S = 17{,}36\ \%$ $20{,}57\ \%$ $27{,}99\ \%$.

Berechnet für: Gefunden bei:

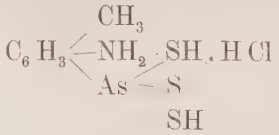


I. II.

$S = 33{,}95\ \%$ $34{,}20\ \%$ $33{,}87\ \%$.

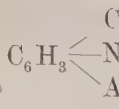
Diese Zahlen ergaben also, dass nicht ein schwefelsaures Amidotolylarsensulfid vorläge, sondern das schwefelsaure Salz einer Amidotolylsulfarsinsäure. Sie berechtigten mit hoher Wahrscheinlichkeit zu der Annahme, dass die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in ammoniakalischer Lösung auf Nitrotolylarsinsäure in der Weise stattgefunden hatte, das zunächst amidotolylsulfarsinsaures Ammonium gebildet und aus diesem durch verdünnte Salzsäure die Amidotolylsulfarsinsäure in Freiheit gesetzt worden war, die sich dann in dem Filtrat in Lösung befand, aus welchem mit Schwefelsäure ihr schwefelsaures Salz gefällt werden konnte.

Auch auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure zu der Lösung der Amidotolylsulfarsinsäure fällt ein weisser, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag aus, welcher die Zusammensetzung:



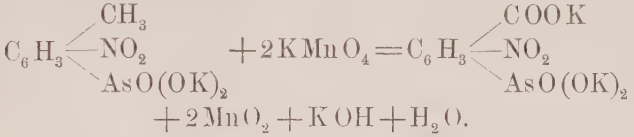
haben dürfte. Trotz aller Mühe gelang es jedoch nicht, diesen Körper analysenrein zu erhalten, da er beim Abfiltriren stets verharzte.

19. Nitrophenylbenzarsinsäure.



Zur Ueberführung der in der Nitrotolylarsinsäure enthaltenen Methylgruppe in die Carboxylgruppe wurde das von La Coste[1] zur Darstellung von Benzarsinsäuren angegebene Oxydationsverfahren benutzt.

5 g Nitrotolylarsinsäure und 5 g Kalihydrat wurden in 125 ccm Wasser gelöst und nach und nach mit einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat in 375 ccm Wasser versetzt. Die Lösung der Nitrosäure wurde dabei stets in einem grossen Wasserbade auf einer Temperatur von 60°—70° erhalten. Die Reaktion verlief glatt innerhalb mehrerer Tage gemäss der Gleichung:



Die Lösung hatte sich nach jedesmaligem Zusatz einer Portion der Permanganatlösung entfärbt; nur als der Rest der letzteren hinzugegeben worden, war nach 24 Stunden noch keine Entfärbung eingetreten. Zur Entfernung des überschüssigen Kaliumpermanganats wurden ein paar Tropfen Alkohol hinzugesetzt. Die nun farblose Lösung wurde von dem gebildeten braunen Niederschlag abfiltriert, mit Salzsäure versetzt und eingedampft. Der eingedampfte Rückstand wurde darauf mit Alkohol ausgezogen und der alkoholische Auszug der Verdunstung überlassen. Es hinterblieb die Nitrophenylbenzarsinsäure in kleinen, weissen, warzenförmigen Krystallen. Dieselben verpufften beim Erhitzen lebhaft unter Zurücklassung einer voluminösen, sich sehr stark aufblähenden Kohle, wobei jedoch jedesmal ein flockiger, äuserst leichter,

[1] La Coste, Ann. 208, 4.

weisser Rückstand hinterblieb, welcher sich bei näherer Untersuchung als Thonerde herausstellte, die wahrscheinlich bei der Oxydation aus dem Glaskolben in die Flüssigkeit gelangt war. Es wollte nun anfangs trotz Anwendung der verschiedenartigsten Methoden nicht gelingen, die Nitrophenylbenzarsinsäure frei von Aluminium zu erhalten, bis endlich folgende Methode glückte. Die Nitrophenylbenzarsinsäure wurde in ganz wenig Wasser gelöst und konzentrierte Salzsäure hinzugesetzt. Nach Verlauf von 24 Stunden war die Säure ganz rein ausgeschieden, während das Aluminium sich in Lösung befand.

Die Analyse der Nitrophenylbenzarsinsäure gab folgende Resultate:

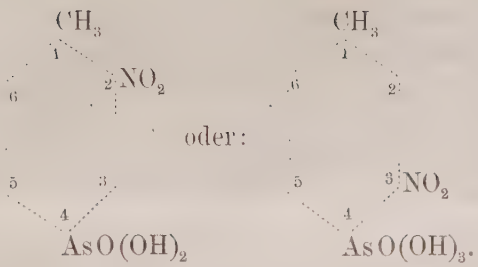
0,2026 g Substanz lieferten 0,2130 g CO_2 und 0,0360 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}COOH\\NO_2\\AsO(OH)_2\end{cases}$:	Gefunden:
C = 28,86 %	28,67 %
H = 2,06 %.	1,97 %.

Die Nitrophenylbenzarsinsäure krystallisiert in feinen, weissen, in warzenförmiger Anordnung gruppierten Nädelchen, welche äusserst leicht in Wasser löslich sind, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich dagegen in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Sie bleibt im Schmelzröhrchen bis 300° unverändert.

20. Versuche zur Konstitutionsbestimmung.

Während, wie bereits im theoretischen Teil dargelegt worden, in der Nitrotolylarsinsäure und den von ihr abgeleiteten Verbindungen die Arsengruppe zur Methylgruppe sich unzweifelhaft in der Parastellung befindet, kommen für die Nitrogruppe, wenn man die Stellung der Methylgruppe zu dem Arsenrest mit 1 : 4 bezeichnet, die beiden Möglichkeiten der Stellung 2 und 3 in Betracht.



Zur Untersuchung dieser Stellungsfrage wurden folgende Versuche angestellt.

1. Versuch. Wie schon im Eingange erwähnt, war es Michaelis und Benzinger[1] gelungen, durch Erhitzen der Nitrophosphenylsäure mit Natronkalk dieselbe in Anilin überzuführen, indem einerseits die Phosphorgruppe abgespalten, andererseits durch Einwirkung des Natronkalks auf das zunächst gebildete Nitrobenzol letzteres zu Anilin reduziert wurde. Wenn es nun gelang, mittelst Natronkalk bei der Nitrotolylarsinsäure eine analoge Abspaltung des Arsenrestes und Reduktion der Nitrogruppe zur Amidogruppe herbeizuführen, so war durch Entstehung eines Ortho- oder eines Metatoluidins die Stellungsfrage der Nitrogruppe als gelöst zu betrachten.

Zur Ausführung des Versuches wurden 2 g Nitrotolylarsinsäure mit frisch ausgeglühtem Natronkalk in einer kurzen Verbrennungsröhre innig gemischt und in einem kleinen Verbrennungsofen vorsichtig der trocknen Destillation unterworfen. Es destillierte Wasser über und eine ganz kleine Menge eines bräunlichen Öles von eigentümlichem, chinolinartigem Geruch. Im Destillationsrückstand befand sich arsenige Säure, Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, in welchem das Öl leicht in Lösung ging; dabei war nach dem Absitzen der wässrigen Schicht im Scheidetrichter dieselbe intensiv blau gefärbt. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde

[1] Michaelis und Benzinger, Ber. 9, 517.

das zurückbleibende Öl ungefähr 1½ Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht, um, falls ein Toluidin vorläge, dasselbe in seine Acetylverbindung überzuführen. Da nämlich der Schmelzpunkt des acetylierten Orthotoluidins bei 65°, der des Metatoluidins dagegen bei 107° liegt, so wäre durch Auffindung eines dieser beiden Schmelzpunkte die Konstitutionsfrage entschieden gewesen.

Nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, und aus dieser wässrigen Lösung hätte die betreffende Acetylverbindung, falls eine solche sich gebildet hätte, in Nadeln auskrystallisieren müssen. Es war jedoch nach 24 Stunden noch nichts ausgeschieden. Nach dem Verdunsten der Lösung hinterblieb ein öliger Rückstand, der sich in Salzsäure löste und mit Kalilauge unverändert wieder ausfiel. Das Essigsäureanhydrid hatte also nicht eingewirkt, folglich sich ein Toluidin beim Erhitzen der Nitrotolylarsinsäure mit Natronkalk nicht gebildet. Zu einer näheren Untersuchung des Öles war die Ausbeute desselben bei der Destillation eine viel zu geringe. Der Versuch war also resultatlos verlaufen.

2. Versuch. La Coste[1] hat nachgewiesen, dass durch Schmelzen sowohl der Phenylarsinsäure als auch der Benzarsinsäure mit Ätzkali Phenol entsteht. Es wurde nun versucht, ebenso durch Schmelzen der Nitrosäure mit Alkali ein Ortho- oder Metanitrokresol zu erhalten, von welchem aus man auf die Stellung der Nitrogruppe zur Methyl- und Arsengruppe zu schliessen vermöchte.

10 g Ätzkali wurden in einer Silberschale mit ein wenig Wasser geschmolzen und allmählich ein Gramm Nitrotolylarsinsäure in die Schmelze eingetragen. Die Masse färbte sich dunkel, und es trat ein ähnlicher Geruch, wie bei der Destillation mit Natronkalk auf. Nach-

[1] La Coste, Ann. 208, 8.

dem die Masse ungefähr 15 Minuten im Schmelzen erhalten worden war, wurde sie erkalten gelassen, in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, vorsichtig mit kohlensaurem Natron neutralisiert und ausgeäthert. Beim Ansäuren mit Salzsäure tritt ein phenolartiger Geruch auf. Nach dem Verdunsten blieb nur ein ganz minimaler, schmieriger Rückstand, mit welchem es nicht möglich war, eine weitere Untersuchung anzustellen. Auch dieser Versuch führte also leider zu keinem Resultate.

3. Versuch. Analog den Versuchen Loesner's (6) zur Konstitutionsbestimmung der Nitrophenylarsinsäure mittelst Brom wurde der dritte Versuch nach dieser Richtung hin unternommen. Es wurde versucht, Brom durch Einwirkung auf Nitrotolylarsinsäure im Druckrohr an die Stelle der Arsengruppe treten zu lassen und so ein 2- oder 3- Nitro- 4- brom- 1-toluol zu erhalten.

2 g Nitrosäure wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom und 30 ccm Wasser im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 200° erhitzt. Der Röhreninhalt war in eine schwach rötliche Flüssigkeit verwandelt worden, welche beim Öffnen der Röhre plötzlich zu einem Krystallbrei erstarrte. Die Krystalle stellten sich nach dem Reinigen und Trocknen als unveränderte, in Schüppchen umkrystallisierte Nitrotolylarsinsäure heraus. In dem Filtrat befand sich viel Bromwasserstoffsäure und etwas Arsensäure.

Da bei diesem Versuche offenbar nicht genügend Brom vorhanden gewesen war, um den Arsenrest zu substituieren, so wurde in einer zweiten Röhre 1 g Nitrotolylarsinsäure mit 2 g Brom und 20 ccm Wasser 12 Stunden auf 200° erhitzt. Im Rohr war wiederum eine rötliche Flüssigkeit vorhanden, welche aber beim Öffnen diesmal keine Krystalle ausschied. Bei näherer Untersuchung der Flüssigkeit ergab sich das Resultat, dass fast die gesamte Nitrotolylarsinsäure von dem Brom vollkommen verbrannt und dass nur ein ganz kleiner Teil noch un-

verändert vorhanden war. Ein Nitrobromtoluol war nicht entstanden.

Da auch dieser Versuch fehlschlug, so wurde von weiteren Versuchen, die Stellung der Nitrogruppe in der Nitrotolylarsinsäure zu ermitteln, Abstand genommen. Diese Frage wird auch so lange eine offene bleiben, bis es gelingt, ein Mittel zu finden, durch welches in substituierten Arsenverbindungen der aromatischen Reihe die Arsengruppe ohne Beschädigung des Kernes und seiner übrigen Seitenketten entweder ganz abgespalten oder durch ein anderes Radikal ersetzt werden kann.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis ausgeführt.

Es möge mir zum Schluss gestattet sein, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für seine liebenswürdige Unterstützung, sowie Herrn Professor Dr. Geinitz für seine bereitwillige Hülfe bei den krystallographischen Untersuchungen meinen aufrichtigsten und ergebensten Dank aussprechen zu dürfen.